

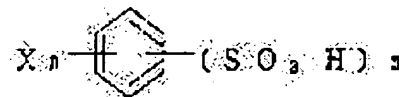
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **04-145061**(43)Date of publication of application : **19.05.1992**

(51)Int.Cl.

C07C317/22**C07C315/00****C07C315/04**(21)Application number : **02-265833**(71)Applicant : **KONISHI KAGAKU KOGYO KK**(22)Date of filing : **02.10.1990**(72)Inventor : **OGATA EIJI**
NATE NOBUYUKI**(54) PRODUCTION OF HIGHLY PURE 4,4'-DIHYDROXYDIPHENYL SULFONE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To prepare the subject compound with high purity in high yield by subjecting phenol and a sulfonating agent to a dehydrative reaction in mesitylene as a reaction medium in the presence of an aromatic polysulfonic acid while suspending the resultant DDS in the medium.

CONSTITUTION: Phenol and a sulfonating agent (preferably concentrated sulfuric acid) are subjected to a dehydrative reaction in mesitylene as a reaction medium in the presence of a compound of the formula (X is halogen, 1-2C alkyl; n is 0-2; m is 2, 3) such as benzene-1,3-disulfonic acid, while the produced dihydrodiphenyl sulfone (DDS) is suspended in the medium, thereby providing the highly pure 4,4'-DDS while remarkably suppressing the side production of 2,4'-DDS and inhibiting the side production of tri products. The 4,4'-DDS is heated at a temperature above the isomerization temperature of the 2,4'-DDS into 4,4'-DDS in the DDS-suspended state and/or in a solid state wherein all the liquid components are removed, thus providing 4,4'-DDS having a still higher purity in a high yield.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平8-2863

(24) (44)公告日 平成8年(1996) 1月17日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C07C317/22

315/00

315/04

請求項の数2 (全6頁)

(21)出願番号 特願平2-265833

(22)出願日 平成2年(1990)10月2日

(65)公開番号 特開平4-145061

(43)公開日 平成4年(1992)5月19日

(71)出願人 999999999

小西化学工業株式会社

和歌山県和歌山市小雑賀3丁目4番77号

(72)発明者 尾形 栄治

和歌山県和歌山市和歌川町10番3号

(72)発明者 名手 伸之

和歌山県海南市船尾215

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外2名)

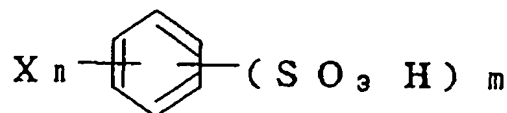
審査官 脇村 善一

(54)【発明の名称】高純度4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】フェノールとスルホン化剤とを脱水反応させて4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造するに当り、メシチレンを反応媒体として生成するジヒドロキシジフェニルスルホンをメシチレン中に懸濁させつつ反応せしめると共に反応系内に一般式



【式中、Xはハロゲン原子又は炭素数1もしくは2のアルキル基を、nは0、1又は2を、mは2又3をそれぞれ示す】

で表わされる芳香族ポリスルホン酸を存在させることを特徴とする高純度4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスル

2

ホンの製造法。

【請求項2】請求項①に記載の脱水反応の後に、ジヒドロキシジフェニルスルホンを懸濁させた状態で及び(又は)液分の実質的に全てを除去して固体とした状態で2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンへの異性化温度以上に更に加熱して副生2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンへの異性化反応を進行させることを特徴とする高純度4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法。

10

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(以下「4, 4'-DDS」という)の製造法に関する。

従来技術とその課題

近年、4,4'-DDSは、繊維、樹脂等の化学工業の分野での需要が増大し、しかも各分野において製品の品質の改善を図るために極めて高純度の4,4'-DDSが要求されるようになってきている。このため、製造装置の大型化と共に4,4'-DDSを高収率且つ高純度で生産することが望まれている。

4,4'-DDSの製造法としては、フェノールとスルホン化剤とを上記原料物質及び生成4,4'-DDSを溶解するジクロロベンゼン等の溶剤の存在下に脱水反応させる方法が知られている。しかしながら、該方法のように溶剤中で脱水反応させるときは、目的物である4,4'-DDSが副生物である異性体2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下「2,4'-DDS」という）との間に溶解状態で異性化平衡を有するために、得られる粗製品中に20~30重量%もの2,4'-DDSが不純物として含有され、4,4'-DDSの純度及び収率が低くなる。また最近になって、上記2,4'-DDSと共にトリヒドロキシトリフェニルスルホン（以下「トリ体」という）が副生していることも認められている。

そこで、本発明者等は先に4,4'-DDSを高純度且つ高収率で取得する方法として、フェノールと硫酸とを溶剤の存在下に脱水反応させ、次いで反応溶液から溶剤を徐々に除去しつつ副生2,4'-DDSを4,4'-DDS（以下単に「DDS」とあるは4,4'-DDS及び2,4'-DDSを指すものとする）に異性化することにより、高純度の4,4'-DDSを製造する方法（特公昭55-8972号公報）を提案した。上記方法は、4,4'-DDSと2,4'-DDSとの溶剤に対する溶解度の差を利用し、溶剤を徐々に除去して4,4'-DDSのみを系外に析出させることにより溶液中での異性化平衡を移行させて副生2,4'-DDSの4,4'-DDSへの異性化を進めて4,4'-DDSの純度及び収率の向上を図るものである。しかしながら上記方法によると、溶剤除去に伴い反応生成物は熔融状態から固化し、結果として流動性のない粘稠な固体となるために製造には機械的強度に優れた特殊な攪拌装置が必要となる。従って大量生産に伴う製造装置の大型化を困難とする。

また、本発明者等は、上記脱水反応又は脱水反応及び異性化反応を行なうに当って芳香族スルホン酸を触媒として用いる方法（特開昭61-243059号、特開昭61-243060号公報）を提案した。これらの方法によれば脱水反応及び（又は）異性化反応の反応時間を短縮できるだけでなく、脱水反応工程で副生する2,4'-DDS及び脱水反応及び異性化反応工程で生成するトリ体の副生を抑制できる。しかし副生物の生成の抑制をより顕著なものとし、反応時間の更なる短縮が望まれる。しかも上記方法によっても異性化反応における粘稠な生成物の取扱い上の困難を克服できない。

一方、最近になって脂肪族炭化水素系懸濁剤及び共沸剤の存在下にフェノールと硫酸とを加熱下に脱水反応させつつ生成する2,4'-DDSを4,4'-DDSに異性化せしめ

る方法（特開昭64-9970号公報）も提案されている。しかし上記方法は脱水反応の進行が遅く、殊に反応の後期ではその傾向が顕著となり、反応に長時間要する。しかも長時間をかけても反応を完結せしめることは困難で、4,4'-DDSの使用された硫酸に対する収率を十分に高めることは難しい。上記公報には純度と収率とが混同して記され、4,4'-DDSの収量は記されておらず、硫酸に対する収率も正しく記されていない。実際本発明者等が最良の結果を得ている実施例3をトレースした結果では、反応開始当初は脱水反応はスムーズに進行するが、反応の経過と共に水の留出量が減少し、170℃に昇温後1時間で極端に水の留出量が低下し、2時間で反応は停止してしまった。反応を進行させる為に留出したフェノールを系に戻し且つ共沸剤を数回にわたり追加し反応を進行させたが反応の進行は著しく遅く16時間20分もの長い反応時間の後でさえ使用された硫酸に対し80%程度の収率でしか4,4'-DDSを得ることができず、しかもそれ以上に反応を進行せしめることはできなかった。また反応系は、凝集及び沈殿を起こし易く、これを防止する為には強力な攪拌装置を用いる必要がある。また脂肪族炭化水素系懸濁剤は沸点が高く、水を系外に除去しながら脱水反応を進行させる為には共沸剤を併用させる必要があるが、共沸剤の併用は反応媒体組成を多成分系とし反応中及び回収の為の管理及び操作が複雑とならざるを得ない。更に生成物は、黒褐色に着色し精製時に脱色し難く商品価値の低い製品しか得られない。

本発明者は、上記の如き技術の現状に鑑み研究を進めた結果、上記脱水反応を行うに当り、反応媒体としてメシチレンを使用し、生成するDDSをメシチレン中に懸濁させつつ該反応を行う時は、2,4'-DDSの副生を顕著に抑制でき脱水反応だけで90重量%程度以上の純度の4,4'-DDSを高収率で得ることができることを見出した。更に脱水反応後、反応生成物を2,4'-DDSの4,4'-DDSへの異性化温度以上に加熱して異性化を行わせることにより短時間で2,4'-DDSの4,4'-DDSへの異性化を行うことができ、より高純度高収率で4,4'-DDSを得ることができることを見出した。これらの発見に基づき特願平1-239523号に係る特許出願をした。

課題を解決するための手段

本発明の目的は、上記先願発明を更に進歩させた方法を提供することにある。

本発明の目的は、脱水反応での副生物の生成をより低減させると共に脱水反応時間を短縮して極めて高純度の4,4'-DDSをより一層高収率で製造する方法を提供しようとするものである。

また本発明の目的は、異性化反応過程でのトリ体の副生を抑制して更に高純度の4,4'-DDSを高収率で得る方法を提供しようとするものである。

即ち、本発明は、フェノールとスルホン化剤とを脱水反応させて4,4'-DDSを製造するに当り、メシチレンを

10

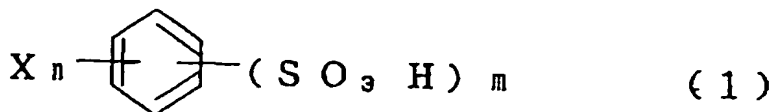
20

30

40

50

反応媒体として生成するDDSをメシチレン中に懸濁させ



〔式中、Xはハロゲン原子又は炭素数1もしくは2のアルキル基を、nは0、1又は2を、mは2又は3をそれぞれ示す〕

で表わされる芳香族ポリスルホン酸を存在させることを特徴とする高純度4,4'-DDSの製造法に係るものである。また本発明は、上記脱水反応の後に、DDSをメシチレン中に懸濁させた状態で及び(又は)液分を除去した固体の状態で2,4'-DDSの4,4'-DDSへの異性化温度以上に更に加熱して副生2,4'-DDSの4,4'-DDSへの異性化反応を進行せしめることを特徴とする高純度4,4'-DDSの製造法に係るものである。

本発明者の研究によれば、上記一般式(1)で表される芳香族ポリスルホン酸の存在下、フェノールとスルホン化剤との脱水反応を、反応生成物であるDDSを実質的に溶解しないメシチレン中において生成DDSをメシチレン中に懸濁させつつ進行させる時は、反応は著しく速やかに進行し、従来よりも短時間で脱水反応を完結せしめることができ、しかも脱水反応工程での2,4'-DDSの副生をより顕著に抑制できるだけでなく驚くべきことにトリ体の副生を抑止し反応条件によっては実質的にゼロとすることが見出された。これにより好ましい実施態様では脱水反応のみで4,4'-DDSを純度97重量%程度以上、収率96%程度以上で得ることが可能となる。上記反応系の懸濁状態は通常の攪拌装置を用いて安定に維持でき強力な攪拌装置を必要とせず、まず反応媒体はメシチレンの単一成分であるので特別な管理を要せずして容易に反応を進行せしめ且つ回収することができる。また、得られる4,4'-DDSは、ピンク乃至淡褐色で精製時に容易に脱色され得る。

また本発明者の研究によれば、上記脱水反応により生成したメシチレン中に懸濁されているDDSをそのまま懸濁状態で、また異性化反応に先立ち液分の一部を除去した後に懸濁状態で、また異性化反応過程で液分を留去し乍らDDS結晶を析出せしめつつ該結晶共懸濁状態で異性化温度以上に加熱して副生2,4'-DDSの4,4'-DDSへの異性化を進める時は通常の攪拌装置で凝集及び沈殿を伴わずに異性化でき、また異性化反応過程で液分を留去し去ってDDSを懸濁状態から固体状態として異性化反応を行わせてもまた異性化反応に先立ち液分を除去してDDSを固体状態として異性化反応を行わせても、DDSはサラサラの結晶粉末の状態のままで異性化でき、従って特殊な攪拌装置を要せず、簡便な操作で極めて高純度の4,4'-DDSをほぼ理論値に相当する収率で得ることが可能となり、4,4'-DDSの大量生産を工業的に容易に行ない得ることが見出された。しかも脱水反応工程で添加した

つつ反応せしめると共に反応系内に一般式(1)

芳香族ポリスルホン酸はDDS結晶に吸着されて異性化反応系に存在し、これが異性化反応工程でのトリ体の副生を抑止する。

本発明におけるスルホン化剤としては、フェノールにスルホニル基を導入できる各種スルホン化剤を広く使用でき、例えば濃硫酸、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、フェノールスルホン酸等を挙げることができ、濃硫酸がより好ましい。

上記脱水反応は、例えばスルホン化剤として硫酸を用いた時は、先ずフェノールと硫酸が反応してフェノールスルホン酸が中間的に生成し、生成したフェノールスルホン酸とフェノールが反応してDDSが生成する。反応は水を副生しつつ進行する。スルホン化剤として硫酸を用いた場合の中間体であるフェノールスルホン酸を用いる時は、上記後者の反応のみでDDSが生成する。

本発明の方法において、フェノールとスルホン化剤との使用割合は、特に限定はないが、後者に対して前者が少なすぎる場合には収率が低下し、また過剰にすぎる場合には4,4'-DDSのフェノールに対する溶解性のために2,4'-DDSの含有比が増加し好ましくない。従って、通常両者を化学量論的割合もしくはその近傍で使用するのが最も好ましい。例えば、硫酸やクロルスルホン酸の様にスルホン化剤1モルに対し2モルのフェノールが反応する場合には、スルホン化剤1モルに対してフェノールを1.9~2.5モル程度、より好ましくは1.95~2.3モル程度使用するのがよい。また、フェノールスルホン酸の如くスルホン化剤とフェノールとが等モル反応する場合には、フェノールスルホン酸1モルに対してフェノールを0.9~1.5モル程度、より好ましくは0.95~1.3モル程度使用するのがよい。

本発明においては、メシチレンを反応媒体としてフェノールとスルホン化剤とを脱水反応せしめ、生成するDDSをメシチレン中に懸濁させつつ該反応を進行せしめることを必須とする。

メシチレン(1,3,5-トリメチルベンゼン)は、165℃の沸点を有し、本発明における反応条件下では原料物質は溶解するが、生成するDDS即ち4,4'-DDS及び2,4'-DDSは実質的に溶解しない。メシチレンの使用量は、反応系を攪拌するのに十分な流動性を有する程度の液量以上であれば特に限定されず使用できる。つまり、反応系において生成するDDSの懸濁状態を脱水反応終了時点まで維持できる液量以上であれば過剰量でもよい。しかし経済性の面から通常フェノールの量に対し重量で0.3~5倍程度、より好ましくは0.5~2倍程度とするのがよい。また、メシチレンを反応媒体に用いると120~165℃

という比較的低い温度で脱水反応を行うことができる。

本発明において使用される上記一般式(1)の芳香族ポリスルホン酸としては、上記脱水反応に関与せず該反応系内で安定なものである限り従来公知のものを広く使用でき、例えばベンゼン-1,3-ジスルホン酸、クロルベンゼン-2,4-ジスルホン酸、ブロムベンゼン-2,4-ジスルホン酸、フルオロベンゼン-2,4-ジスルホン酸、トルエン-2,4-ジスルホン酸、エチルベンゼン-2,4-ジスルホン酸、ベンゼン-1,3,5-トリスルホン酸、クロルベンゼン-2,4,6-トリスルホン酸、ブロムベンゼン-2,4,6-トリスルホン酸、フルオロベンゼン-2,4,6-トリスルホン酸、トルエン-2,4,6-トリスルホン酸、エチルベンゼン-2,4,6-トリスルホン酸等を挙げることができる。上記芳香族ポリスルホン酸の中でも特にベンゼン-1,3-ジスルホン酸及びベンゼン-1,3,5-トリスルホン酸が好ましい。本発明では、これら芳香族ポリスルホン酸を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。芳香族ポリスルホン酸の使用量としては、触媒量用いればよく特に制限されず、広い範囲内から適宜選択することができるが、通常スルホン化剤に対して0.5~10モル%程度、より好ましくは2~5モル%程度使用するのがよい。上記芳香族ポリスルホン酸の使用量を増やしても反応に弊害はないが経済性の面で10モル%以下にするのがよい。斯かる芳香族スルホン酸としては、市販のものでもよいし、常法に従いベンゼン、ハロゲン化ベンゼン又はアルキルベンゼンとスルホン化剤とから合成して得られる粗製品、これを精製したものでよい。本発明において上記芳香族ポリスルホン酸は、少量の使用で所望の効果を発揮し得る為、反応後これを廃棄しても経済的に殆ど問題を生じないが、必要に応じて目的物から分離した後再使用することができる。

本発明において脱水反応は、従来の方法に従い容易に行うことができ、通常攪拌下に副生水をメシチレンと共に共沸蒸留し、水を分離除去しメシチレンを還流させながら行われる。この時、脱水反応は通常120℃程度以上で進行し、反応系の温度は反応の進行に伴い140℃からメシチレンの沸点(165℃)程度まで昇温する。メシチレンが副生する水と共に沸して水を系外に除去し得るので他に共沸剤を用いる必要がない。反応媒体がメシチレンの単一成分であるから反応操作及び回収操作が容易となる。反応系の懸濁状態は通常の攪拌装置を用いて凝集や沈殿を伴うことなく維持でき特別な攪拌装置を要しない。反応の終結は水の副生が停止することにより簡単に知ることができる。本発明によれば脱水反応は、著しく速やかに進行し、僅か数時間、通常3~5時間程度で完結する。脱水反応の進行にともない2,4'-DDSが副生するが、反応系の温度が異性化温度以上であれば、4,4'-DDSに異性化する。即ち反応がある程度進行して階段では、脱水反応と異性化反応とが平行して進行する。

斯くして得られるスラリー状の反応混合物は、液分を留去し、或いは必要に応じて取扱い容易な温度、例えば100℃程度に下げた後にデカンテーション、濾過などにより容易に固液分離できる。得られた固体は、サラサラの微細結晶粉末混合物である。また、例えば反応混合物を苛性ソーダ水中にパージし、生成物をナトリウム塩として溶解した水溶液となした後静置すれば、上相メシチレン、下相水溶液に容易に分液分離することもできる。更に該水溶液又は前記結晶粉末混合物を苛性ソーダ水中にパージして得られるナトリウム塩水溶液を必要に応じて脱色のため活性炭濾過後塩析することにより4,4'-DDSのモノ金属塩のみを析出させて単離し、次いでこれを酸処理することにより精製すると4,4'-DDS高純度精製品として単離取得できる(これらの精製法は、例えば特開昭64-50855号公報に開示されている)。一方、上記のようにして生成物と分離されたメシチレンは、無色透明でそのまま再利用され得る。

更に上記のようにして脱水反応を行なった後に、DDSを懸濁させた状態で及び(又は)反応系の液分を除去して固体とした状態で、異性化温度以上に加熱して副生2,4'-DDSの4,4'-DDSへの異性化反応を進行させることにより、4,4'-DDSをより一層高純度及び高収率で得ることができる。上記異性化反応は、DDSがメシチレン中に懸濁された状態で或はメシチレンを除去した固体の状態で行われ、メシチレン中では通常の攪拌装置で攪拌するだけで凝集や沈殿を伴うことなく容易に異性化でき、また液分を除去した固体は攪拌容易なサラサラの結晶粉末の状態で通常の攪拌装置で異性化を進行させることができ、何等強力な特別な攪拌装置を必要としない。また、異性化反応時の懸濁又は固体状態の反応系には、脱水反応の反応中間体として生成する或いはスルホン化剤として用いたフェノールスルホン酸、及び脱脂反応過程で用いた一般式(1)の芳香族ポリスルホン酸がDDSに吸着された状態で存在し、これらが異性化反応を促進するための酸触媒として良好に作用すると共に、芳香族ポリスルホン酸は異性化反応過程でのトリ体の副生を抑制する。その結果上記異性化反応は、数時間、通常2~4時間程度で完結し、4,4'-DDSを一層高収率で得ることができる。

本発明において、DDSを懸濁させた状態で異性化を進める時は、前記脱水反応の後に、そのまま、又は液分の一部を除去して、又は液分を留去しつつ行うことができる。後者の場合、異性化反応の過程で液分を留去し去りDDSを固体として異性化させてもよいし、また異性化反応の完結と同時に液分を全て留去し去ってもよく、何れの場合も別途乾燥工程を行う必要はない。また異性化反応に先立ち液分を除去してDDSを固体として異性化反応に従わせることもできる。

液分の除去方法としては、特に限定されず公知の方法は、例えば常圧下又は減圧下に蒸発させる方法、濾過方

等をとることができる。

本発明において、上記懸濁状態での異性化反応は常圧下又は減圧下に攪拌し乍ら、通常上記脱水反応に引き続き同じ反応器で行われるが、別の反応器に移して行ってもよい。反応温度は、120℃程度以上、より好ましくは140～165℃程度とされる。攪拌は、液分を留去しつつ行う場合であっても容易に行うことができ、反応系の懸濁状態を良好に保つことができる。

本発明において、反応当初から固体とした状態で異性化反応を進める時は、前記脱水反応後の反応混合物を、例えば濾過法、デカンテーション法、瞬間乾燥法等により固液分離して得られる固体を加熱して行われる。上記固体は、サラサラの微細結晶粉末の状態であり、そのままの状態では異性化は進行する。また、上記の様に液分を留去しつつ懸濁状態で異性化を行ない、異性化反応の完結前に液分の実質的に全てが留去された場合には、得られた固体を引続き加熱して異性化反応を完結させることもできる。

本発明において、減圧下に異性化反応を行い得られる生成物を固体として常圧下に取り出す時は、生成物の空気酸化を防ぐために窒素等の不活性ガスを用いるのが好ましい。

固体での異性化反応は、密閉もしくは解放容器中、常圧下もしくは減圧下に120～200℃程度、より好ましくは140～180℃程度に加熱し、必要に応じ攪拌し乍ら行われる。上記異性化反応を攪拌下に進める時は、通常の粉末取扱い装置、例えば真空乾燥機等により容易に行なうことができる。本発明では、上記異性化反応を大気中に行ってもよいが、窒素等の不活性ガス雰囲気下に行うのが好ましい。

斯くして得られる生成物は、液分を含まないサラサラの微細結晶粉末混合物で、4,4'-DDSを高純度で含有しており、4,4'-DDSの収率は著るしく高いものとなる。得られた結晶粉末混合物は、必要に応じ前述した適当な精製法、例えば上記特開昭64-50855号公報記載の方法等により簡単に4,4'-DDSの精製品とされ得る。

実施例

以下実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確なものとする。

尚、実施例及び比較例における生成物の組成は、高速液体クロマトグラフィーにより確認された。

実施例 1

フェノール197.6g (2.10モル)、メシチレン200ml及びベンゼン-1,3-ジスルホン酸11.9g (0.05モル)の混合物に攪拌下98.1%硫酸100.0g (1.00モル)を滴下した。その後油浴により加熱昇温し、145℃付近で反応物が沸騰し始め留出が始まった。この留出物は、コンデンサーで凝縮されトラップで2相に分離された。上相の有機相は連続的に反応系に戻された。留出が始まってから約4時間後、反応系の温度が165℃、トラップで除去さ

れた下相の水量が38mlで共に一定化した。このようにして得られた生成物の組成は、重量比で4,4'-DDS:2,4'-DDS=97.9:2.1であった。収率は、硫酸に対し、上記2成分合計で99.2%であり、また4,4'-DDSで97.1%であった。

実施例 2

実施例1においてベンゼン-1,3-ジスルホン酸0.05モルに代えてベンゼン-1,3,5-トリスルホン酸(ジスルホン酸20%を含む)0.05モルを用いた以外は同様にして生成物を得た。得られた生成物の組成は、重量比で4,4'-DDS:2,4'-DDS=97.5:2.5であった。収率は、硫酸に対し、上記2成分合計で99.3%であり、また4,4'-DDSで96.8%であった。

実施例 3

実施例1においてベンゼン-1,3-ジスルホン酸0.05モルに代えてクロルベンゼン-2,4-ジスルホン酸(モノスルホン酸40%を含む)0.05モルを用いた以外は同様にして生成物を得た。得られた生成物の組成は、重量比で4,4'-DDS:2,4'-DDS:トリ体=96.8:3.0:0.2であった。収率は、硫酸に対し、上記3成分合計で99.2%であり、また4,4'-DDSで96.0%であった。

実施例 4

実施例1においてベンゼン-1,3-ジスルホン酸0.05モルに代えてトルエン-2,4-ジスルホン酸0.05モルを用いた以外は同様にして生成物を得た。得られた生成物の組成は、重量比で4,4'-DDS:2,4'-DDS:トリ体=96.6:3.0:0.4であった。収率は、硫酸に対し、上記3成分合計で99.2%であり、また4,4'-DDSで95.8%であった。

30 実施例 5

実施例1と同様の操作に引き続き、反応系の液分を120ml回収し、更に165℃で還流下3時間保温攪拌を続けた。得られた生成物の組成は、重量比で4,4'-DDS:2,4'-DDS=98.1:1.9であった。収率は、硫酸に対し、上記2成分合計で99.3%であり、また4,4'-DDSで97.4%であった。

実施例 6

実施例1と同様の操作に引き続き、油浴温度を165℃に固定し、反応系の減圧度を調節することにより30分間を要して液分の実質上の全てを回収した。その後、常圧に戻して油浴温度165℃のまま3時間保温を続けて異性化反応を終えた。得られた生成物の組成は、重量比で4,4'-DDS:2,4'-DDS=98.8:1.2であった。収率は、硫酸に対し、上記2成分合計で99.5%であり、また4,4'-DDSで98.3%であった。

比較例 1

実施例1においてベンゼン-1,3-ジスルホン酸を使用せず、留出が始まってから約5時間反応を行った以外は同様にして生成物を得た。得られた生成物の組成は、重量比で4,4'-DDS:2,4'-DDS:トリ体=89.3:9.0:1.7

であった。収率は、硫酸に対し、上記3成分合計で96.2%であり、また4,4'-DDSで85.9%であった。

比較例 2

100.0gのフェノール(1.06モル)、139mlのISOPAR H(商標、脂肪族飽和炭化水素)、及び共沸剤として8.7mlのISOPAR E(商標、脂肪族飽和炭化水素)を、温度計、滴下ろう斗、機械攪拌機、油浴、及びサンプリングロ及びディーンスタークトラップを備えた250mlの三首フラスコ(N₂雰囲気下)に入れた。

52.1gの硫酸(0.53モル)を一滴ずつ、100℃で、30分 10
間に加えた。

次に、反応混合物を昇温し反応を開始した。留出物中には水及び共沸剤の他にフェノールがかなり含まれ、フェノールが共沸剤に溶解しない為にトラップでは上相より共沸剤相、フェノール飽和の水相及び水飽和のフェノ

ール相の3相に分かれた。反応の進行と共に留出量は次第に減少し、170℃に昇温後1時間で極端に留出量は低下し、2時間でほぼ停止し、反応が停止した。この段階での副生水の総量は10gで反応率は低いものでしかなかった。

そこで系外に留出した相当量のフェノールのロス分を少なくする為にフェノール相を系内に戻しつつ、更に系内に共沸剤を数回にわたり追加して反応媒体組成を維持しつつ反応を進行させた。

最終生成物として、昇温開始から16時間20分後に得られたものの組成は、重量比で4,4'-DDS:2,4'-DDS:トリ体=95.1:2.9:2.0であった。また4,4'-DDSの硫酸に対する収率は80%であった。

尚、これ以上に反応を進行させることはできなかった。